

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

EG

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08104535 A**

(43) Date of publication of application: **23.04.96**

(51) Int. Cl

C03B 40/02

A61K 6/10

C03B 19/02

(21) Application number: **06235554**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(22) Date of filing: **29.09.94**

(72) Inventor: **OSAKI YASUKO
USUI HIROSHI
MANABE TSUNEO**

(54) RELEASING MATERIAL SLURRY

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a crystallized glass dental material good in dimensional accuracy by forming a uniform and stable reaction suppressing layer containing boron nitride on the surface of a molding mold material.

composed of 5-60wt.% boron nitride, 1-20wt.% silica colloid, 1-20wt.% resin soluble to a solvent or uniformly dispersible in the solvent, 50-80wt.% org. solvent consisting of a mixture of high volatile org. solvent and low volatile org. solvent and 2-30wt.% calcium phosphate crystal.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

CONSTITUTION: This releasing material slurry is

E4

P 3291 E

E4

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104535

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.⁶

C 03 B 40/02

A 61 K 6/10

C 03 B 19/02

識別記号

府内整理番号

F I

A

(21) 出願番号

特願平6-235554

(22) 出願日

平成6年(1994)9月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 5 頁)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 大崎 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 白井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 離型材スラリー

(57) 【要約】

【目的】 成形型材の表面に、窒化ホウ素を含む均質で安定な反応抑制層を形成することにより、寸歩精度の良好な結晶化ガラス歯科材料を製造する。

【構成】 窒化ホウ素5~60重量%、シリカコロイド1~20重量%、溶媒に可溶または溶媒に均一に分散可能な樹脂1~20重量%、高揮発性の有機溶媒と低揮発性の有機溶媒の混合物からなる有機溶剤50~90重量%、リン酸カルシウム結晶2~30重量%からなる離型材スラリー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】室化ホウ素5～60重量%、シリカコロイド1～20重量%、溶媒に可溶または溶媒に均一に分散可能な樹脂1～20重量%、有機溶剤50～90重量%からなる離型材スラリー。

【請求項2】有機溶媒が、高揮発性の有機溶媒と低揮発性の有機溶媒の混合物である請求項1の離型材スラリー。

【請求項3】メタリン酸カルシウム結晶またはストロンチウムが固溶したリン酸カルシウム結晶を2～30重量%含有する請求項1または請求項2の離型材スラリー。

【請求項4】リン酸カルシウム系結晶化ガラス歯科材料の製造に用いる型材の作製に使用する請求項1～3いずれか1の離型材スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、離型材スラリー、特にリン酸カルシウム系結晶化ガラスによる歯科材料を成形する際に用いられる型の離型材スラリーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、種々のセラミックス系の歯科材料が提案され、その一部は実用に供されつつある。これらうち、リン酸カルシウム系結晶化ガラスは成形性に優れていること、また、物性が天然歯に酷似していること等の特徴を有している。

【0003】リン酸カルシウム系結晶化ガラス材料は、ガラス融液の粘性が低く流動性に富むため成形が容易である反面、成形する際に型材と反応しやすい。そこで、型材の表面に室化ホウ素を1重量%以上含有する反応抑制層を設ける方法が提案されている（特公平1-10447号公報参照）。

【0004】また、成形したリン酸カルシウム系ガラスを型材中で熱処理し結晶化処理する場合には、型材の表面にメタリン酸カルシウムの結晶を存在させると機械的特性や審美性に優れた結晶化ガラスが安定的に得られる（特公平2-56291号公報参照）、さらに酸化ストロンチウムを含有する組成のリン酸カルシウム系結晶化ガラスにおいては、ストロンチウムが固溶したリン酸カルシウム結晶を存在させた型材が有効であること（特開平4-231344号公報参照）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】成形型材の表面に、室化ホウ素を含む反応抑制層を設けるための簡便な方法として、室化ホウ素に適当な結合材や骨材を加え、これを型の表面に塗布するか、またはロストワックス法等による場合には型面の原型（ワックスパターンなど）の表面に塗布した後に型基材で原型を埋没した後適当な方法で原型を除去する方法がある。しかしながらこのような目

的に使用するには、単に必要な成分を混ぜ合わせただけではその均質性や安定性が得られ難く、成形体の表面性状にも問題がおこりがちであった。本発明は、成形型材の表面などに、室化ホウ素を含む反応抑制層を設けるための離型材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、室化ホウ素5～60重量%、シリカコロイド1～20重量%、溶媒に可溶または溶媒に均一に分散可能な樹脂1～20重量%、有機溶剤50～90重量%からなる離型材スラリーを提供するものである。

【0007】この離型材スラリーは、型材の表面に層を形成し、成形型材と被成形材との離型性を良好にするのに用いる。離型材スラリーは、焼成して有機成分を除去することにより、耐熱性のある離型層を形成することができる。成形型材および被成形材は特に限定されないが、たとえばガラスを鋳造成形する場合の型材に好適に用いることができる。

【0008】室化ホウ素は、被成形材と型材の離形作用を付与するために必須である。室化ホウ素の含有量が5重量%未満では、離型効果が不十分であり不適当である。室化ホウ素の含有量は多いほど離型性は増すが、60重量%を超えると離型材スラリーの流動性が不十分になり、硬化後の機械的強度も低下するので不適当である。室化ホウ素として具体的には、BNの組成式で現される六方晶系の室化ホウ素の粉末が好ましい。

【0009】シリカコロイドは加熱処理したときに室化ホウ素の結合剤となるものであり、強度を維持するためには固形分として1重量%以上を配合することが必要である。しかし、シリカコロイドが多くすると室化ホウ素の離型作用が弱められるので、シリカコロイドの量は固形分として20重量%以下であることが必要である。シリカコロイドのより好ましい含有量は、3～10重量%である。

【0010】シリカコロイドは、粉末状のものを使用してもよく、あるいは溶媒に分散された状態のものを使用してもよい。溶媒としては、アルコール系のものが好ましいシリカコロイド。粉末の場合、一次粒子径が1～100nm程度のものが好ましい。分散液の場合、シリカの分散粒子径が0.1～50μm程度のものが好ましい。

【0011】樹脂成分はスラリーの均質性を維持し、塗布時などにおける操作性を向上させる働きをもつ。樹脂成分としては有機溶媒に可溶または均一に分散するものであればよく、加熱処理するときに有害なガスを発生するものは避ける方が好ましい。例えば、種々の分子量からなるエチルセルロース、エチルハイドロキシエチルセルロース、ニトロセルロースあるいはポリビニルブチラールなどが好ましく利用できる。樹脂成分の量は、樹脂の種類および溶媒の種類と量との兼ね合いで、適度の粘

性をもつように調節するのが好ましいが、1重量%より少ない場合にはスラリー均質性向上効果が得られない。20重量%を超える場合は加熱処理後の離型材が崩れやすくなり好ましくない。樹脂成分のより好ましい含有量は、2~10重量%である。粘度調整などの目的で、複数の樹脂を混合して用いることもできる。

【0012】有機溶媒は、樹脂を均一に溶解または分散し、かつ、空化ホウ素、シリカコロイドや他の成分を分散させるのに十分な量が必要であり、50重量%以上は必要である。有機溶媒の含有量は、塗布しようとする型材または型の原型の材質や形状、塗布方法などに応じて調節されるが、90重量%を超えるとスラリーの均一性が損なわれるので不適当である。有機溶媒の含有量が55~70重量%の場合は、特に好ましい。

【0013】有機溶媒は、スラリーに適当な粘度と乾燥速度を与えるよう、比較的揮発性の高いものと揮発性の低いものの1種類またはいくつか組み合わせて使用するのが好ましい。

【0014】高揮発性の有機溶媒として、沸点が150℃以下、さらに好ましくは沸点が100℃以下のものが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの炭素数4以下のアルコールが好ましい。

【0015】低揮発性の有機溶媒として、沸点が150℃以上、さらに好ましくは沸点が200℃以上のものが好ましい。具体的には、トリメチルベンタンジオールイソブチレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、 α -テルビネオールが挙げられる。純物質以外にも、パインオイル(マツから抽出される α -テルビネオールを主成分とする油状液)のような、天然物あるいは合成、半合成物の混合物が使用できる。

【0016】高揮発性の有機溶媒と低揮発性の有機溶媒の混合割合は、目的に応じた乾燥速度が得られるように適宜調整するのが好ましいが、シリカコロイドを安定に分散させるためには、高揮発性の有機溶媒の量が、シリカゾルに含まれるアルコールなどの分も含めて、スラリー全体の10~60重量%が好ましく、特に20~40重量%が好ましい。低揮発性の有機溶媒は、スラリー全体の5~50重量%が好ましく、特に10~40重量%が好ましい。

【0017】本発明の離型材スラリーは、金属やガラスなど種々の材料の成形に用いることができる。ガラスを鋳造成形した後、そのまま結晶化させることもできる。本発明の離型材スラリーを、リン酸カルシウム系ガラスの成形結晶化の型材に用いる場合には、離型材スラリー中にメタリン酸カルシウム結晶を2~30重量%程度含有させることが好ましい。離型材スラリー中に配合されたメタリン酸カルシウム結晶は、ガラスから結晶が析出する場合の種結晶として作用し、結晶化ガラス表面近傍の構造を均一化して、緻密で強度の高い結晶化ガラスが

得ることができる。メタリン酸カルシウム結晶の配合量が2重量%より少ないと結晶化を均一にする効果が十分に発揮できないおそれがあるので好ましくない。メタリン酸カルシウム結晶の配合量が、30重量%を超える場合には、空化ホウ素の離型効果を損ねるおそれがあるので好ましくない。

【0018】また、ガラス組成によってはメタリン酸カルシウムとは異なり、例えばストロンチウムが固溶したメタリン酸カルシウムの結晶が析出した結晶化ガラスが得られる場合があり、そのような場合には、種結晶としてのメタリン酸カルシウム結晶も、同様にストロンチウムが固溶したメタリン酸カルシウム結晶を用いるのが好ましい。

【0019】さらに、離型材スラリーには、空化ホウ素の分散性を向上させる目的で、界面活性材などを適宜添加することも可能である。

【0020】離型材スラリーは上記配合成分を混合することにより作製できるが、各成分を十分に混合することが必要である。すべての成分を一度に混合してもよいが、特に樹脂とシリカコロイドは単にかき混ぜるだけでは十分混合しないおそれがあるので、予めそれぞれを有機溶剤に溶解あるいは分散させてから混ぜ合わせるのが好ましい。混合手段としては、スラリーの粘度にもよるが、スターラーを用いる方法、乳鉢あるいはミキサーを用いる方法、ボールミル、ロールミルを用いる方法などを適宜採用できる。また、場合によっては適当に加熱することによって混合を促進させることもできる。アルコールや他の溶剤が揮散するおそれのあるときは、蓋付きの容器を使用するとよい。

【0021】この離型材スラリーを用いて、型材の表面に離型性の優れた層を形成する方法としては、型材の表面に刷毛またはコテなどで塗り付ける方法、スプレーなどで吹き付ける方法、型をこのスラリーに浸した後引き上げる方法など種々の方法が採用できる。また、場合によっては型材の全部をこの離型材によって作製することも可能である。いずれの場合にしても、型表面の強度を高めるために適当な温度で加熱処理することが好ましい。

【0022】歯科材料の鋳造成形によく用いられるロストワックス法においては、バラフィンワックス製の原型(ワックスパターン)に本発明の離型材スラリーを塗布し、これを埋没材とよばれる成形型材のスラリー中に埋没し、加熱処理して型材を硬化させると同時に、ワックスパターンを除去しその部分にできた空隙にガラスを鋳造する。ここで、上記埋没処理の前に、ワックスパターンの表面に種々の方法で離型材スラリーを塗布しておくと、加熱処理で型材が硬化するときに、離型材スラリーも焼成されて、型基材の表面に離型層を形成する。

【0023】離型材層の厚さは、被成形体の材質、大きさ、形状、成形温度などに応じて適宜調整するのが好ま

5

しいが、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0024】離型層は、成形の際には加熱処理により、有機成分を除去しておくことが必要である。有機成分が残留している場合には、気体の発生によりガラス成形体へ気泡が巻き込まれたり、あるいは、リン酸カルシウム系ガラスのように高温で比較的還元されやすいガラスの場合には、還元による着色が発生するなどの不都合がある。加熱処理後の離型材層は、空化ホウ素および種結晶を用いている場合には種結晶が、シリカバインダーで結合された構造を有している。

【0025】

【実施例】

実施例1

イソプロパノール30重量部にポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業株式会社製、ポリビニルブチラール2000L）を4重量部加え、攪拌して溶解した。これを乳鉢に入れ、空化ホウ素粉末20重量部、メタリン酸カルシウム結晶粉末10重量部、コロイド状シリカ粉末（触媒化成工業株式会社製、商品名OSCAP）6重量部を加えて混ぜ、さらにパインオイル30重量部を加えてよく混合し、離型材スラリーを作製した。

【0026】長さ20mm、幅2mm、厚さ2mmのアクリル樹脂製の棒に上記の離型材スラリーを塗ったところスラリーは滑らかでのびがよく、薄く均一に塗ることができた。これをゴム製の台上に立てて柔らかいワックス（而至歯科工業株式会社製、商品名ユーティリティーウックス）で固定した。ゴム製の台の上にスラリーを塗ったアクリル樹脂棒を囲むように金属製のリングを置き、リング内に歯科用埋没材（株式会社トクヤマ製、商品名ブルーベスト）粉末を水で溶いたスラリーを流し込み、硬化させた後、ゴム台を外して電気炉に入れ、700℃で熱処理することによって鋳型を作製した。

【0027】この鋳型を650℃に保持し、1100℃で溶融したP₂O₅が6.7重量%、CaOが2.6重量%、Al₂O₃が4重量%、Ce₂O₃が3重量%のガラスを遠心鋳造により鋳造し、そのまま、型とともに700℃で16時間保って結晶化した。結晶化の後、室温まで冷却し、結晶化ガラスを型材から取り出した。得られた結晶化ガラス鋳造体は半透明で均一に結晶化しており、表面は滑らかで、棒の形状が正確に再現されていた。

【0028】スラリーの保存安定性試験のために、スラリーを容器に入れて密閉し、40℃の恒温槽中に4ヶ月保存した後、はじめと同様にして鋳型を作製し、ガラスを鋳造結晶化した。スラリーには少量の上澄み部分が生じていたものの軽くかき混ぜることによって容易に均一化することができ、はじめと同様に薄く滑らかに塗ることができた。また、はじめと同様に美しい外観をもつ結晶化ガラス鋳造体が得られた。

6

【0029】実施例2

分子量の異なる2種類のエチルセルロース（米国ハーキュレス社製、商品名N-7およびN-22）それぞれ1重量%と4重量%およびポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業株式会社製、商品名ポリビニルブチラール2000L）10重量%、溶媒としてα-テレビニオール5.5重量%、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート3.0重量%からなる液3.6重量部に、約3.0重量%のシリカコロイドを含みイソプロパノールを溶媒とするシリカバインダー液（触媒化成工業株式会社製、商品名OSCAL1432）1.8重量部、空化ホウ素1.9重量部、P₂O₅として5.0モル%のリン酸とCaOとして3.7モル%のカルシウムSrOとして1.3モル%のストロンチウムを含有するストロンチウムが固溶したメタリン酸カルシウム結晶粉末9重量部、イソプロパノール1.8重量部を加えて十分に混ぜて、離型材スラリーを作製した。

【0030】歯冠形状のワックスパターンに上記のスラリーを極く薄く塗布して乾燥した後、歯科用埋没材（株式会社松風製、商品名ユニベストノンプレシャス）を用いて通法に従って埋没およびワックス焼却を行って鋳型を作製した。

【0031】この型材を650℃に保持し、1100℃で溶融したP₂O₅が6.7重量%、CaOが1.6重量%、SrOが1.0重量%、Al₂O₃が4重量%、Ce₂O₃が3重量%のガラスを遠心鋳造により鋳造し、そのまま、型とともに700℃で16時間保って結晶化した。結晶化の後、室温まで冷却し、結晶化ガラスを型材から取り出した。得られた結晶化ガラス鋳造体は半透明で均一に結晶化しており、表面は滑らかで、ワックスパターンの形状が正確に再現されていた。

【0032】スラリーの保存安定性試験のために、スラリーを容器に入れて密閉し、40℃の恒温槽中に4ヶ月保存した後、はじめと同様にして鋳型を作製し、ガラスを鋳造結晶化した。スラリーには少量の上澄み部分が生じていたものの軽くかき混ぜることによって容易に均一化することができ、はじめと同様に薄く滑らかに塗ることができた。また、はじめと同様に美しい外観をもつ結晶化ガラス鋳造体が得られた。

【0033】実施例3

実施例2の離型材スラリーのメタリン酸カルシウムに代えて、同じ重量の空化ホウ素粉末を加え、空化ホウ素を合計2.8重量部にした以外は実施例2と同様にして離型材スラリーを作製した。

【0034】型の内側に上記の離型材スラリーを塗り700℃で1時間焼成したところへ、1100℃で溶融したP₂O₅が6.7重量%、CaOが1.6重量%、SrOが1.0重量%、Al₂O₃が4重量%、Ce₂O₃が3重量%のガラスを流し入れてガラスのブロックを作製した。冷却後、ガラスは型から容易に取り出すことができた。

7

き、きれなガラスブロックが得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明の離型材スラリーは、滑らかで塗布性が良好であるため、型表面に薄く均一な厚さの離型層を形成することができる。また、乾燥の速度の制御することが可能であり、クラックの発生などの乾燥時に生

8

じる問題点も解決することができる。この離型材スラリーにより形成した離型層を有する鋳型を用いて、リン酸カルシウム系結晶化ガラスを製造する場合には、寸法精度が高く、表面の平滑な結晶化ガラスが歯科材料が得られる。